



TIANRAN GAOJENZHI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书

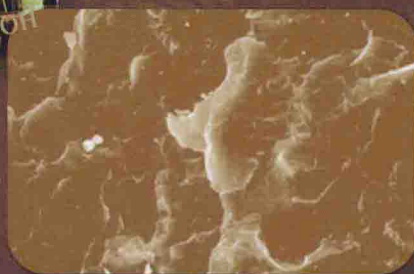
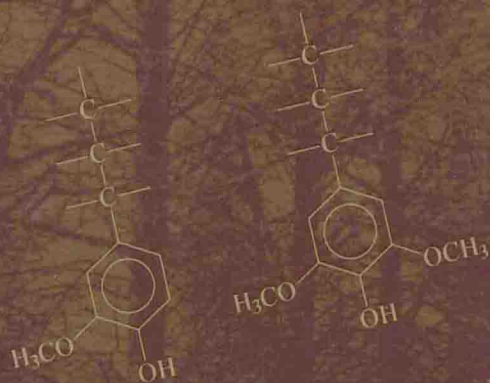


张俐娜 总主编 邵正中 总副主编

“十二五”国家重点图书

木质素化学及 改性材料

黄进 付时雨 编著



化学工业出版社

TIANRAN GAOFENZIJI XINCAILIAO CONGSHU

《天然高分子基新材料》丛书

张俐娜 总主编 邵正中 总副主编



“十二五”国家重点图书

木质素化学及 改性材料

黄进 付时雨 编著



化学工业出版社

本书为《天然高分子基新材料》丛书之一,全面系统地论述了木质素的结构、物理和化学改性技术以及在化学品、材料等领域的应用,既回顾了木质素化学及改性材料的发展史,阐述了木质素研究应用的最近进展和当前热点,也展望了木质素在材料领域高值应用的发展方向。本书内容包含了与木质素研究开发相关的高分子化学和物理以及材料科学的基本理论和技术,汇总了木质素化学及改性材料方面突出的最新实例,涉及木质素在材料、石油化工、日用、医药、农业等诸多领域的实际应用。

本书适合高分子化学与物理、高分子材料与工程、生物质科学与工程、天然高分子科学、农林资源高值转化利用等专业的本科生、研究生、教师及相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

木质素化学及改性材料/黄进,付时雨编著. —北京:
化学工业出版社,2014.8

(《天然高分子基新材料》丛书.张俐娜总主编)

“十二五”国家重点图书

ISBN 978-7-122-19966-9

I. ①木… II. ①黄…②付… III. ①木质素-化学-
改性研究 IV. ①0636.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第042367号

责任编辑:翁靖一
责任校对:宋 玮

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:北京盛通印刷股份有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张16 字数287千字 2014年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00元

版权所有 违者必究

《天然高分子基新材料》丛书编委会

编委会主任：张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

编委会副主任：邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授
周伟斌 化学工业出版社社长

委员（按姓氏汉语拼音排序）：

蔡 杰 武汉大学教授

陈国强 清华大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

陈 云 武汉大学教授

杜予民 武汉大学教授

付时雨 华南理工大学教授，珠江学者特聘教授

黄 进 武汉理工大学教授，教育部新世纪优秀人才

任 杰 同济大学教授，教育部新世纪优秀人才

邵正中 复旦大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

汪秀丽 四川大学教授，教育部新世纪优秀人才

王玉忠 四川大学教授，长江学者特聘教授，国家杰出青年科学基金获得者

张洪斌 上海交通大学教授

张立群 北京化工大学教授，长江学者特聘教授，国家“973”项目首席科学家

张俐娜 中国科学院院士，武汉大学教授

周伟斌 化学工业出版社社长

《天然高分子基新材料》丛书编著人员

丛书总主编：张俐娜

丛书总副主编：邵正中

分册编著人员：

- | | |
|----------------|------------------|
| 《纤维素科学与材料》 | 蔡杰 吕昂 周金平 张俐娜 编著 |
| 《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》 | 邵正中 著 |
| 《甲壳素/壳聚糖材料及应用》 | 施晓文 邓红兵 杜予民 编著 |
| 《木质素化学及改性材料》 | 黄进 付时雨 编著 |
| 《大豆蛋白质科学与材料》 | 陈云 王念贵 编著 |
| 《淀粉基新材料》 | 王玉忠 汪秀丽 宋飞 编著 |
| 《多糖及其改性材料》 | 张洪斌 编著 |
| 《天然橡胶及生物基弹性体》 | 张立群 编著 |
| 《聚乳酸》 | 任杰 李建波 编著 |
| 《微生物聚羟基脂肪酸酯》 | 陈国强 魏岱旭 编著 |

生物经济是建立在生物资源可持续利用和生物技术基础之上，而不完全依赖于化石资源的一种新经济形态。它的创建正在挑战并推动着传统工业、农业、林业等产业的发展，引起了工业界、学术界和政府的高度关注和协力应对，以形成新的资源配置和利用。在材料科学领域，基于“可持续发展”和“环境保护”两方面的考虑，利用可再生的生物质创造新材料同样面临着重要的发展机遇。显然，这是由于化石资源的日益枯竭及其产品对环境造成不同程度的污染所致。

在可再生的生物质中，天然高分子占据非常重要的地位。天然高分子是一类来源于自然界广泛存在的动物、植物以及微生物中的大分子有机物质，主要包括多糖（如纤维素、甲壳素/壳聚糖、淀粉、透明质酸等）、蛋白质（植物蛋白如大豆蛋白，动物蛋白如蚕丝、各类酶等）以及木质素、天然橡胶、天然聚酯等。它们是自然界赋予人类最重要的物质资源和宝贵财富。天然高分子，可以被直接利用及通过化学或物理方法构建成新的功能材料，也可以制备成各种化工原料、生化品、低聚物及生物柴油等。广义的天然高分子还包括天然高分子衍生物以及用天然有机物质作为原料通过生物合成、化学合成或复合而形成的各种高分子材料（如聚乳酸、聚羟基脂肪酸酯、生物基弹性体等）。天然高分子材料废弃后很容易被土壤中的微生物降解和无害化处理，是典型的环境友好材料。

当前，化学科学发展的趋势之一是致力于解决人类社会中的环境问题并促进世界的可持续发展。近年来，科学界和工业界正在积极关注建立环境友好的技术和方法及基于天然高分子的“绿色”产品和材料的研究与开发。很多全球性大公司对于生物质材料、生物燃料及相关的加工技术都制订了高瞻远瞩的发展计划，尤其瞄准天然高分子基新材料在生物医药、纺织、包装、运输、建筑、日用品，乃至光电子器件等诸多领域的应用前景。美国能源部(DOE)

预计,在2020年源于植物生产的基本化学结构材料将增加到10%,而在2050年将达到50%。可见,天然高分子基新材料领域的研究及应用正在蓬勃展开,它们必然带动农业、绿色化学、生物医学、可生物降解材料以及纳米技术、生物技术、分子组装等多学科的发展,终将对人类的生存与健康和世界经济发展起不可估量的作用。

顺应于天然高分子科学与技术的发展,迫切需要该领域的科技工作者对这些生物质大分子及其改性材料的基本概念、基础理论、实验技术、应用前景以及学科的发展历史和最新研究成果有足够的了解和认识,因此亟须有套权威丛书来系统介绍它们。同时,为了培养一大批从事天然高分子材料科学与技术的科技人才,极力促进各相关知识领域及其应用产业链间资源与信息的整合,也急需一套全面、系统介绍天然高分子材料与应用的专著供大家参考。为此,我受化学工业出版社邀请,专门组织我国长期从事天然高分子研究的老、中、青年专家、教授共同编写了《天然高分子基新材料》丛书(共10册)。该丛书包括《纤维素科学与材料》、《蚕丝、蜘蛛丝及其丝蛋白》、《甲壳素/壳聚糖材料及应用》、《木质素化学及改性材料》、《大豆蛋白质科学与材料》、《淀粉基新材料》、《多糖及其改性材料》、《天然橡胶及生物基弹性体》、《聚乳酸》和《微生物聚羟基脂肪酸酯》。我国可利用的生物质资源极其丰富,相关研究和产业化也取得了长足发展。尤其近几年,我国在纤维素低温溶解、天然高分子纺丝、丝蛋白和多糖结构功能解析、生物塑料和生物基弹性体等方面取得了一系列国际瞩目的研究成果。本套书以高质量、科学性、准确性、系统性和实用性为目标,图文并茂、深入浅出地表述,具有科普性强,内容新颖、丰富的特点;不仅全面介绍了许多重要天然高分子材料的基本概念、基础理论、实验技术以及最新研究进展和发展趋势,也反映了所有编著者在各自领域的研究成果和经验积累,涵盖了天然高分子基新材料基础研究和应用的诸多方面,便于读者拓展思路、开阔眼界。

历经近两年时间,这套《天然高分子基新材料》丛书即将问世。在此,我衷心地感谢杜予民教授(武汉大学)、邵正中教授(复旦大学)、陈国强教授(清华大学)、张立群教授(北京化工大学)、王玉忠教授(四川大学)、张洪斌教授(上海交通大学)、任

杰教授（同济大学）、陈云教授（武汉大学）、黄进教授（武汉理工大学）、蔡杰教授（武汉大学）等积极热心地参加并负责完成了书稿。同时，他们的很多研究生也参与了这项工作，并在文献查阅和翻译外文资料以及编写、制图等方面付出了艰辛的劳动。尤其，一些国内外知名专家如江明院士（复旦大学）、Gregory F Payne教授（美国马里兰大学）、张厚民教授（Hou-min Chang，美国北卡罗来纳州立大学）、谢富弘教授（Fu-hung Hsieh，美国密苏里大学哥伦比亚分校）、王彦峰教授（武汉大学中南医院）和杨光教授（华中科技大学）等热情地为这套书提出了一些宝贵的意见，在此一并表示感谢。最后，也感谢化学工业出版社为这套书的出版所做的一切努力。

资源、健康、环境与发展是人类关心的根本问题。我们期待本套书的出版对天然高分子基材料的创新和技术进步及国民经济的发展有积极的促进作用，进而有效地提升我国天然高分子研究的国际地位，推动整个学科的全新发展。我衷心地希望更多的教师、研究生、工程师、生物学家及高分子学家能参与到天然高分子基新材料的研究、开发及应用行列，共同推进人类社会的可持续发展，共建我们美丽的家园。

张州娜

中科院院士

武汉大学教授

2014年2月28日

随着支撑世界经济发展的煤、石油和天然气等化石资源日益紧张,而且传统化石资源基材料引发的环境污染问题日趋严重,发展替代的生物基材料已成为推进我国战略性新兴产业产业发展的一项重要任务。来自动物、植物和微生物的天然高分子,包括纤维素、甲壳素、木质素、淀粉、天然橡胶等,具有来源广泛、可再生、易于生物降解等特点,是支撑新材料产业发展的一类可持续原料。其中,木质素是唯一具有芳香结构的天然高分子,在植物界的含量仅次于纤维素,每年自然界新增量约 6×10^{14} t,堪称是一类“取之不尽、用之不竭”的可再生资源。但是,受制于来源的多样性、组成和结构的复杂性,木质素的实际使用率相当低,木质素化学及改性材料的研究已被公认为是天然高分子研究和应用领域最富挑战性的课题之一。为了更有效地开发、利用木质素资源,必须充分运用现代高分子理论和先进的表征方法,深入地认识、理解木质素的结构、性质和功能,明确其化学反应特性以及与改性基质相互作用的机制,建立对木质素化学修饰的方法学以及木质素改性材料的结构设计和性能优化方案,进而推动木质素化学品和改性材料的技术发展及产业化应用。

目前,国内外已有不少关于木质素化学的专著,也有介绍木质素化学品及改性材料的著作,但仍缺少对木质素改性材料的设计、构建、表征等理论方法的深入论述,较少谈及木质素化学理论对开发木质素化学品和改性材料的指导作用。由此,本书面向生物基新材料产业的战略需求,针对木质素转化为高值化材料的基本物理、化学问题,从木质素结构和性质入手,较全面、系统地介绍了木质素改性新材料的结构设计和性能优化的思路、制备技术及调控手段、结构和性能的表征评价等基本理论和方法。本书大量吸收了近年来木质素材料领域的最新研究成果,其中不乏新的尝试和观点。

全书分8章。第1章“绪论”,由武汉理工大学黄进教授、华南理工大学付时雨教授共同编写;第2章“木质素的结构和物理性质”和第3章“木质素的化学改性”,由付时雨教授负责编写;第4章“木质素化学品及应用”,由黄进教授、武汉理工大学耿建奇研究生负责编写;第5章“木质素改性热塑性材料”,由黄进教授、

武汉理工大学陈筠研究生、法国 Grenoble 国立理工学院林宁博士共同编写；第6章“木质素改性热固性材料”，由黄进教授、武汉理工大学胡飞研究生共同编写；第7章“木质素改性材料的制品及应用”，由黄进教授、陈筠和胡飞研究生负责编写；第8章“木质素改性材料的结构表征和性能评价”，由黄进教授、武汉理工大学胡冲、张娣研究生和林宁博士（法国 Grenoble 国立理工学院）共同编写。全书由黄进教授和付时雨教授审校。在本书的编写过程中，得到国内外众多同行的关心、支持和帮助。诚挚感谢《天然高分子基新材料》丛书编委会提出的意见和建议，特别感谢南京林业大学李忠正教授和北卡州立大学 Hou-Min Chang 教授给予的帮助和支持，还要感谢国家自然科学基金（51373131、31170549 和 50843031）的支持！

本书适合木质素化学及相关高分子材料领域的科技人员、教师 and 研究生阅读，也适合用作研究生、大专院校学生的专业教材。

作者们始终秉承认真、谨慎的态度来编写此书。由于时间紧迫及水平所限，书中难免存在一些不足，敬请读者批评指正，以便我们进一步修订、完善本书。

编著者

2014年2月



目 录

contents

第1章 绪论

001

1.1 木质素化学的发展历程	002
1.2 木质素改性材料和化学品的研究现状	007
1.3 木质素在材料领域高值利用的展望	017
参考文献	018

第2章 木质素的结构和物理性质

023

2.1 木质素的化学结构	024
2.1.1 木质素的元素组成	025
2.1.2 木质素的官能基团	026
2.1.3 结构单元间的连接	028
2.1.4 木质素的结构模型	032
2.2 木质素的高分子性质	038
2.2.1 分子量及其分布	038
2.2.2 分子形状及超分子特征	040
2.2.3 木质素的缔合特性	041
2.3 木质素的其他物理性质	043
2.3.1 表观物理性质	043
2.3.2 溶解性	044
2.3.3 热学性质	045
参考文献	046

3.1 木质素的衍生化	052
3.1.1 羟甲基化改性	052
3.1.2 胺甲基化改性	054
3.1.3 烷基化改性	055
3.1.4 季铵盐改性	056
3.2 木质素的接枝共聚	057
3.2.1 引发剂引发自由基聚合	058
3.2.2 辐射引发聚合	061
3.2.3 酶催化聚合	062
3.2.4 木质素的缩聚	063
3.3 木质素的降解	063
3.3.1 消除反应	064
3.3.2 亲核取代	067
3.3.3 氧化降解	070
3.3.4 还原降解	076
3.3.5 硫代酸解	077
3.3.6 其他降解反应	078
参考文献	080

4.1 木质素的主要化学品	087
4.1.1 木质素表面活性剂	087
4.1.2 木质素絮凝剂	094

4.1.3 木质素降解的化学品	098
4.2 木质素化学品的应用	103
4.2.1 油田化学的应用	103
4.2.2 煤炭工业的应用	110
4.2.3 轻工业领域的应用	114
4.2.4 建材工业的应用	117
4.2.5 农业领域的应用	121
4.2.6 医药领域的应用	127
参考文献	130

第5章 木质素改性热塑性材料

(135)

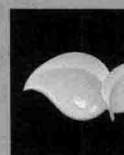
5.1 木质素改性热塑性材料的制备方法	136
5.1.1 挤出成型	139
5.1.2 模压成型	141
5.1.3 注射成型	142
5.1.4 吹塑成型	143
5.1.5 流延成型	144
5.2 木质素改性热塑性合成高分子材料	145
5.2.1 木质素改性聚酯材料	145
5.2.2 木质素改性聚烯烃材料	148
5.3 木质素改性热塑性天然高分子材料	152
5.3.1 木质素改性淀粉材料	152
5.3.2 木质素改性蛋白质材料	153
参考文献	156

6.1 木质素改性聚氨酯和水性聚氨酯	162
6.1.1 木质素改性聚氨酯及水性聚氨酯的制备方法	162
6.1.2 木质素改性聚氨酯及水性聚氨酯的结构与性能	166
6.2 木质素改性酚醛树脂	169
6.2.1 木质素改性酚醛树脂的制备方法	169
6.2.2 木质素改性酚醛树脂的结构与性能	171
6.3 木质素改性环氧树脂	172
6.3.1 木质素改性环氧树脂的制备方法	172
6.3.2 木质素改性环氧树脂的结构与性能	174
参考文献	175

7.1 木质素填充改性橡胶	180
7.2 木质素改性工程塑料	182
7.3 木质素改性胶黏剂	184
7.4 木质素改性纤维	187
7.5 木质素改性纳米纤维	189
7.6 木质素改性薄膜材料	192
7.7 木质素改性发泡材料	196
7.8 木质素改性水凝胶	198
7.9 木质素改性材料作为前驱体制备炭材料	200
参考文献	203

8.1 木质素改性材料的相容性	208
8.1.1 木质素与基质相容性的研究	208
8.1.2 木质素改性材料相互作用的研究	212
8.1.3 木质素对基质微相分离结构影响的研究	215
8.2 木质素改性材料的结晶行为	216
8.2.1 木质素改性材料晶体结构的研究	216
8.2.2 木质素改性材料结晶动力学研究	219
8.3 木质素改性材料的网络结构	221
8.3.1 溶胀法测定交联密度	221
8.3.2 间接反映网络结构的研究方法	222
8.4 木质素改性材料的形态显微观测	223
8.4.1 木质素改性发泡材料形貌的观测	223
8.4.2 木质素改性纤维和纳米纤维的形貌观测	225
8.4.3 木质素改性材料微相结构观测	227
8.4.4 木质素改性材料的断面形貌观测	230
8.5 木质素改性材料的性能评价	232
8.5.1 木质素改性材料力学性能的评价	232
8.5.2 木质素改性材料热分解性能的评价	238
参考文献	240

第1章 绪论



木质素(lignin)与纤维素、半纤维素黏结在一起形成植物的主要支撑结构,是植物界中仅次于纤维素的含量第二丰富的天然高分子,据估计全球每年木质素的生物合成新增量约达 $6 \times 10^{14} \text{t}^{[1]}$ 。但是,木质素分子结构复杂,是最难认识和利用的天然高分子之一。尽管如此,木质素仍凭借其分子结构中含有众多不同类型的官能基团以及天生的可再生、可生物降解、无毒等优点,而且来源于造纸工业的副产品——工业木质素具有成本低廉的优势^[2~5],因而被认为是一类优良的生物质化工原料,其在材料领域的综合利用备受关注^[4,6~8]。目前,木质素已经广泛应用于制备酚醛树脂、聚氨酯、环氧树脂和离子交换树脂等材料,作为填料可改性橡胶、聚烯烃、聚酯、聚醚、淀粉、蛋白质等化石资源基和生物质基高分子材料^[2,9~19],成功地研发出工程塑料、胶黏剂、发泡材料、薄膜、纤维和纳米纤维、水凝胶等极具应用潜力的新材料。特别是薄膜、纤维和纳米纤维结构的木质素改性材料,作为前驱体制成炭膜和碳纤维材料。同时,木质素及其衍生物可作为表面活性剂、絮凝剂等,能应用于石油开采、沥青乳化、石油钻井泥浆稀释剂、废水处理、水煤浆及染料分散、混凝土减水及助磨、肥料、农药缓释、抗病毒和抗肿瘤医药原料、药物载体等方面。虽然木质素在材料领域的研究和应用已经取得了长足的进步,但是真正实现木质素大规模实际应用的成功例子并不多,这不仅仅归因于木质素具有复杂的多级结构,还因为在木质素化学修饰和材料研发方面缺少系统的理论支撑,亟须在材料复合、成型加工等关键技术方面获得突破。目前,在全球对生物质资源综合利用高度关注并期望将其替代化石资源的趋势下,木质素基新材料的研究和开发面临着机遇和挑战,加强对木质素及其改性材料结构和性质的认识,探索出开发木质素高价值应用的新思路,将有助于推动木质素在材料领域的应用价值。

1.1 木质素化学的发展历程

木质素结构复杂,到目前为止只能认识到它的基本结构单元及其连接方式,并推导出结构模型。从发现木质素到逐步确定其基本结构,经历了漫长的过程,众多科学家为此做出了重要的贡献^[20,21]。表1.1归纳了被授予天然高分子研究领域标志性的Anselme Payen奖(国际纤维素与可再生资源材料领域的最高奖)及专门针对木质纤维和制浆化学的ISWFPC(木材、纤维和制浆化学国际研讨会)杰出成就奖的在木质素化学及材料研究领域具有突出贡献的科学家。